

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-066233

(43)Date of publication of application : 24.03.1988

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 41/12  
B29C 55/12  
// B29K 77:00  
B29L 7:00

(21)Application number : 61-210670

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1986

(72)Inventor : FUJIWARA TAKASHI  
MURAOKA SHIGEMITSU

## (54) ARAMID FILM AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a transparent aramid film, by biaxially drawing a coagulated and washed film in a wet state, drying and heat-treating the drawn film in a state of limited shrinkage, having improved mechanical performance as well as dimensional stability without causing curls.

CONSTITUTION: A film, obtained by casting an optically anisotropic dope consisting of poly(p-phenylene terephthalamide) having  $\geq 3.5$ , preferably  $\geq 4.5$  inherent viscosity and sulfuric acid in  $\geq 95\text{wt}\%$  concentration on a support surface, converting the above-mentioned dope into an optical isotropic dope by moisture absorption and/or heating, coagulating the dope (preferably with dilute sulfuric acid in  $\geq 10\text{wt}\%$  concentration at  $\leq 10^\circ\text{C}$ ), washing the coagulated dope, biaxially drawing the coagulated film in a wet state at  $\geq 1.1$  times, drying the film in a state of limited shrinkage of the film and heat-treating the dried film at  $\geq 350^\circ\text{C}$  and having at least 10% elongation and at least  $1,000\text{kg/mm}^2$  Young's modulus in all the directions parallel to the film surface,  $\leq 3.5 \times 10^{-5}\text{mm/mm}\%$  RH moisture absorption expansion coefficient and  $\geq 60\%$  light transmittance at 600nm wavelength.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-66233

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月24日

C 08 J 5/18

B 29 C 41/12

55/12

// B 29 K 77:00

B 29 L 7:00

7258-4F

2121-4F

7446-4F

4F 審査請求 未請求 発明の数 2 (全 15 頁)

⑮ 発明の名称 アラミドフィルム及びその製法

⑯ 特 願 昭61-210670

⑰ 出 願 昭61(1986)9月9日

⑱ 発 明 者 藤 原 隆 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 村 岡 重 光 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1 発明の名称

アラミドフィルム及びその製法

2 特許請求の範囲

(1) 対数粘度が3.5以上の実質的にポリ( P-フェニレンテレフタルアミド)よりなるフィルムであつて、フィルム面に平行な全ての方向の伸度及びヤング率が各々少くとも10%及び1000  $\text{kg/mm}^2$  であり、600 nmの波長の光線透過率が60%以上であり、かつフィルム面に平行な方向の吸湿膨張係数が  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mm/mm/\%RH}$  以下であることを特徴とするアラミドフィルム

(2) 対数粘度が3.5以上のポリ( P-フェニレンテレフタルアミド)と95重量%以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドープを、光学異方性を保つたまま支持面上に流延し、吸湿又は/及び加熱により該ドープを光学等方性に転化したのち硬化させるフィルムの製法において、硬化・洗浄後、湿潤状態でフィルムを1.1倍以上に2軸延伸したのち、フィルムの収縮を制限

した状態で乾燥及び350℃以上の温度での熱処理を行うことを特徴とするアラミドフィルムの製法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリ( P-フェニレンテレフタルアミド) (以下、PPTAと称する)からなるフィルムおよびその製法に関し、さらに詳しくはフィルムの長尺方向(以下、MD方向と略す)および幅方向(TD方向)共に優れた機械特性及び寸法安定性を示し、カールしないPPTAフィルムおよびそれを得る製法に関するものである。

(従来の技術)

PPTAは、特に優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に、耐熱性で高い機械的強度を有しており、近年、特に注目されている高分子素材である。またその光学異方性を示す濃厚溶液から紡糸された繊維は高い強度およびモジュラスを示すことが報告され、既に工業的に実施されるに到っているが、フィルムへの応用例の提案

は少なく、実用化例も未だ知られていない。

PPTAの有する問題点としては、その有用な高分子量のポリマーは有機溶媒に難溶であり、濃硫酸等の無機の強酸が溶媒として用いられねばならないということが挙げられ、これを回避するために、例えば特公昭56-45421号公報では、直線配位性アラミドの芳香核にハロゲン基を導入した単位と、PPTA以外の芳香核に置換基をもたないアミドを共重合することにより有機溶媒に可溶とし、それからフィルムを得ようとする試みがなされている。しかし、これはモノマーが高価なため、コストが高くなつたり、ハロゲン原子の金属腐食性が懸念される上に、折角の直線配位性アラミドのもつ耐熱性や結晶性を損なう欠点がある。

一方、特公昭59-14567号公報には光学異方性を有するアラミド溶液をスリットから短い空気層を介して凝固浴中に押出す方法が開示されているが、この方法では、ND方向の機械的強度のみ強く、それと直交するTD方向の機械的強度は極端に弱く、裂けやすいものしか得られなかつた。

- 3 -

が複雑で、工業的実施上の難点がある。

さらにJ. Appl. Polym. Sci. vol. 27, 頁8, P. 2965~2985 (1982)には、PPTAの光学異方性ドーブをリングダイより油塗布した円錐状のマンドレル上に押出すことにより、2軸配向したフィルムを得ることが提案されているが、このフィルムは、機械的強度が等方的であるものの小さく、ドラフトをかけた場合、MD方向の機械的強度は高いが、TD方向のそれは著しく低いという欠点がある。

特公昭57-17886号公報には、直線配位性アラミドの光学異方性ドーブを凝固直前に、光学等方性となるまで加熱した後、凝固させることにより、透明で機械的物性が等方的であるフィルムを得ることが記載されている。この方法は、従来の光学異方性ドーブの活用により高性能を得んとする大方の概念に逆らつた独創的なものであり、これにより光学異方性ドーブの極端な1軸配向性の緩和と同時に、光学異方性ドーブの液晶ドメイン構造がドーブを押出した後も残り、そのまま凝固

- 5 -

このように単にアラミドの光学異方性ドーブを押出し、そのまま凝固させただけでは、吐出方向に過度に配向するために、ファイブリング化しやすくTD方向に弱いものとなつてしまうため、これを改良しようとするフィルム製造方法が種々検討された。

例えば特公昭57-35088号公報には、光学異方性を有するアラミド溶液を、リングダイから押出し、インフレーション法を用いてドーブの状態を2軸方向に同時流延させた後、湿式凝固させることにより等方性のフィルムが得られるとしている。しかし、この方法では均一な厚みの透明フィルムを得るのは難しく、機械的強度殊に引裂強度が低いという欠点がある。

また特公昭59-5407号公報、特開昭54-132674号公報では、直線配位性アラミドの光学異方性または光学等方性のドーブを、ダイ中で押出し方向と直角の方向に機械的に剪断力を与えることにより、押出し時に押出し方向とその直角方向の2軸方向に配向させる提案をしているが、ダイの構造

- 4 -

して不透明なフィルムとなつてしまうことを回避することに成功している。

しかし、高ヤング率をもちかつ吸湿寸法安定性にすぐれたフィルム及びその製造法について具体的には何も開示していない。またカールについては何も記載していない。

一方、特公昭55-51248号公報には、磁気テープ用に適したポリアミド又はポリアミドヒドログラフフィルムが開示されている。そして、その中にPPTAフィルムも記載されているが、光学異方性液晶ドーブからは縦方向には高ヤング率が得られるが横方向にはもろくなるとして、光学等方性溶液から製膜した実施例を記載している。しかし、このようにして得たPPTAフィルムはヤング率が $900 \text{ kg/cm}^2$ と小さい上に、凝固時の大きな収縮に伴なうと思われるポイドの発生が避け難くそのため光線透過率の小さいフィルムしか得られずフィルムが引裂かれやすいという欠点があること、磁気テープとして使用するとき大切な表面の平滑性の面で不満足なフィルムしか得られないと、更には高

- 6 -

温下ではカールしやすいという欠点を有することが判明した。また、該公報には、ポリアミドヒドラジド共重合体からなり、高ヤング率と吸湿寸法安定性の優れたフィルムを開示している。しかしながら、このようなフィルムは、熱収縮率が大きく熱による変形が180℃以上で顕著になるため、例えば強磁性体をフィルムの上に蒸着させて磁気テープとして用いるような用途には不都合である。

また、特公昭53-44957号公報は、ポリアミド又はポリアミドヒドラジドフィルムの熱処理による機械的強度と寸法安定性の向上及び吸湿率を小さくする改善方法を開示している。特に実施例4ではPPTAフィルムを記載している。しかし、該PPTAフィルムは、ヤング率が850 kg/mm<sup>2</sup>と不十分な上に、ドーブ調製において120℃という高温で1.5時間もかけているため重合度の低下が著しく強伸度が極めて小さく脆くなること、約17%の光学異方性ドーブからそのままつくり光学等方化せずに凝固させているため光線透過率が小さく表面性が悪いことなどの欠点をもつことが判明した。

- 7 -

とに加えて、加熱寸法安定性にもすぐれており、更に意外にもカールの発生が殆んど又は全くなくなるという従来未知の驚くべき効果が見出された。

本発明者らはこれらの知見をもとに、更に研究を重ねて本発明として完成させたものである。

即ち、本発明の第1は、対数粘度が3.5以上の実質的にポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)よりなるフィルムであつて、フィルム面に平行な全ての方向の伸度及びヤング率が各々少なくとも10%及び1000 kg/mm<sup>2</sup>であり、600 nmの波長の光線透過率が60%以上であり、かつフィルム面に平行な全ての方向の吸湿膨張係数が $3.5 \times 10^{-5}$  mm/mm/%RH以下であることを特徴とするアラミドフィルム、であり、このようなフィルムは、本発明の第2、即ち、対数粘度が3.5以上のポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)と95重量%以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドーブを、光学異方性を保つたまま支持面上に流延し、吸湿又は/及び加熱により該ドーブを光学等方性に転化したのち凝固させるフィルムの製法において、凝固

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、すでに工業的生産が開始されているPPTAを用いて、特に磁気記録媒体用のベースフィルムとして有用な、機械的性能にすぐれ、熱及び湿気に対する寸法安定性にすぐれ、透明でかつカールの発生しないフィルムとその工業的な製法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的に沿つたPPTAフィルムを得るべく鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。

即ち、特公明57-17886号公報に開示された技術(PPTAの光学異方性ドーブをまずつくりこれを光学等方化して凝固するという方法により、透明性のある機械的性能にすぐれたPPTAフィルムが得られること)において、洗浄後のフィルムを湿潤状態で二軸延伸し、かつ乾燥工程において一般に収縮がおこるがこれを制限して行い、かつ350℃以上の温度で熱処理することにより、機械的性能例えば強度やヤング率にすぐれ、吸湿寸法安定性にすぐれた透明度の高いフィルムが得られると

- 8 -

洗浄後、湿潤状態でフィルムを1.1倍以上に2軸延伸したのち、フィルムの収縮を制限した状態で乾燥及び350℃以上の温度での熱処理を行うことを特徴とするアラミドフィルムの製法、によつて製造することができる。

本発明に用いられるPPTAは実質的に



で表されるポリマーであり、従来公知のパラフェニレンジアミンとテレフタロイルクロライドから、低温溶液重合法により製造するのが好都合である。

本発明のポリマーの重合度は、あまり低いと機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため、3.5以上好ましくは4.5以上の対数粘度 $\eta_{inh}$ (硫酸100mlにポリマー0.5gを溶解して30℃で測定した値)を与える重合度のものが選ばれる。

本発明のフィルムは以下に述べる要件を備えているべきである。

本発明のフィルムは、フィルム面に平行な全ての方向の伸度が少なくとも10%であるべきで、好

ましくは少なくとも15%である。伸度が10%未満のフィルムは脆くて取扱性が悪い。伸度は、フィルムの製造時における延伸倍率、熱処理温度、熱処理時間やPPTAの重合度などに依存するが、一般に、吸湿膨張係数を小さくするための延伸及び熱処理の条件の設定が、伸度を大きく保持することと相反することが多い。このため、延伸及び熱処理は、伸度と吸湿膨張係数の双方の要件を満足するように実施されるべきである。伸度の大きさは、また、引裂強力とも関連しており、フィルムのスリットやその他の加工の作業性を良くするためにも、全ての方向に10%以上の伸度をもっていることが肝要である。

なお、特公昭55-14170号公報に記載された方法でつくつたPPTAフィルムはMD方向の伸度が4~6%である上に、TD方向の伸度は1%未満できわめて裂けやすい。本発明のフィルムのもつ高伸度は、光学異方性のドーブを支持面上に流延したのち光学等方性化するというプロセスと関連している。

- 11 -

号公報、特公昭53-44957号公報に記載されたPPTAフィルムとはつきり区別される。このような高い透明性は、一旦光学異方性のドーブを調製したのち光学等方化して製膜すること、及び乾燥熱処理時にフィルムの収縮を制限することからなるプロセス上の特徴を反映している。光線透過率は好ましくは70%以上である。本発明のフィルムの高い透明性は、ポイドを実質的に含まないこと、シワやヨミなどの欠点がないこと、縦集構造に不均一性がないことなどの証左であると考えられる。

本発明のフィルムは、更に、フィルム面に平行な全ての方向の吸湿膨張係数が $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} / \% \text{ RH}$ 以下であるべきで、好ましくは $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} / \% \text{ RH}$ 以下である。吸湿膨張係数が $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} / \% \text{ RH}$ を超えるフィルムは、湿度の変化に対する寸法安定性に欠けたフィルムであることを意味し、例えば、磁気テープのベースフィルムとして使用したとき、湿度の変化によつて磁気テープの長さが変化し、これによつて再生画像が謂ゆるスキューをおこすという欠点となる。本発明のフ

- 13 -

本発明のフィルムは、フィルム面に平行な全ての方向のヤング率が少なくとも $1000 \text{ kg/cm}^2$ であるべきで、好ましくは少なくとも $1200 \text{ kg/cm}^2$ である。この要件は、フィルムの外力に対する変形抵抗性と密接に関連している。そして、例えば、本発明のフィルムを磁気テープのベースフィルムとして用いたとき、長さ方向のヤング率が大きいと、薄手化してもテープの走行性が良く、ジッター特性にすぐれるという効果をもたらす、また幅方向のヤング率が大きいとテープにしわや折れが生じにくいため、テープ製造時の作業性や使用時の取扱性が良くなる。本発明のフィルムのヤング率は、光学異方性ドーブを一旦光学等方化してから凝固させるという独特のプロセスのために高いレベルにあるが製造時における延伸倍率や熱処理温度にも依存している。

本発明のフィルムは、また、極めて高い透明性を有しており、その高い透明性は600nmの波長の光線透過率が60%以上であることで特徴づけられ、特公昭55-14170号公報や特公昭55-51248

- 12 -

ルムのもつ吸湿に対するすぐれた寸法安定性は、水洗が実質的に終了したのちの膨潤ゲル状態での二軸延伸と、それにつづく制限収縮乾燥及び350℃以上での制限収縮熱処理との組み合わせによつて基本的に達成される。

対数粘度、伸度、ヤング率、光線透過率及び吸湿膨張係数の各要件を全て満足する本発明のPPTAフィルムは、意外なことに、カールの発生が殆んど又は全くないことが発見された。その詳細な発現機構は未解明であるが、凝固時に形成されたフィルムの両面の縦集構造の微妙な差異が、膨潤ゲル状態での二軸延伸で解消され、次いで高温熱処理によつてその構造が熱固定され、しかも生成されるフィルムの特性が上記要件を全て満たすときカールが最も発生しにくいと推定することができる。なお、ここでいうカールとは、3mmの正方形に切りとつたフィルムを平滑な面にのせたとき、通常の温湿度雰囲気中、サンプルの中央又は両端が2mm以上浮上る現象をいう。

本発明のフィルムは、上記要件に加えて、以下

- 14 -

に述べる態様を備えていることが好ましい。

本発明のフィルムは、好ましくは  $35 \text{ Kg/cm}^2$  以上の強度をもっており、より好ましくは  $45 \text{ Kg/cm}^2$  以上の強度を有する。PPTAフィルムにおけるこのような高強度は、比較的高ポリマー濃度の光学異方性ドープを光学等方化し、その後凝固させてフィルム化するという独特のプロセスに固有の性能である。

また、本発明のフィルムは、好ましくはその少くとも一表面の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) が  $0.05 \mu\text{m}$  以下という表面平滑性のすぐれたフィルムである。そして、より好ましくは、 $R_a$  が  $0.02 \mu\text{m}$  以下である。このような表面平滑性の故に、本発明のフィルムは、特に、ビデオテープ等の磁気テープに好ましく用いることができる。本発明のフィルムのすぐれた表面平滑性は、流延後に、気体中で光学等方性化すると、水洗後の湿潤フィルムを2軸延伸すること、及び乾燥・熱処理工程をフィルムの収縮を制限しつつ行うことの組合せに依存していることが発見され、さらに特定の凝固浴を用いて

- 15 -

る。なお、本発明にいう厚みは、当該フィルムから任意に選んだ5点以上（好ましくは10点）の測定点における厚みの平均値で定義される。フィルムの厚みは、ドープ中のポリマー濃度、ダイのすき間、フラット率、延伸倍率などによつて変更設定が可能である。

更に、本発明のフィルムは、通常、その密度が  $1.405 \sim 1.425 \text{ g/cm}^3$  の範囲にある。この密度の値は四塩化炭素-トルエンを使用した密度勾配管法により  $30^\circ\text{C}$  で測定されたものである。この密度の範囲は、公知のPPTA繊維のそれが  $1.43 \text{ g/cm}^3$  から  $1.46 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあるのに比べて小さい値である。密度は、一般に、フィルム製造における熱処理温度を高くして結晶性を増加させると増大する。

本発明のフィルムは、好ましくは、 $25^\circ\text{C}$ 、65% RHにおける吸湿率が2%以下であり、更に好ましくは1.5%以下である。フィルムの吸湿率を小さくするためには、熱処理温度を高くすることが効果的であるが、水洗後の膨潤ゲルの延伸倍率にも少

凝固速度を小さくすると  $R_a$  をより小さくできることもわかった。中心線平均粗さ ( $R_a$ ) は、JIS B-0601 及び JIS B-0651 に従つて測定できる。例えば、東京精密社製万能表面形状測定機サーフコム3Bを使うことができる。

本発明のフィルムとしては、約  $10 \mu\text{m}$  以下の薄いフィルムが好ましい。特に好ましくは  $8 \mu\text{m}$  以下である。これは、例えばビデオテープとして使ったとき同じ長さ当りのかさ高さが厚みに比例して大きくなるため、小型・重量でかつ録画時間を長く、というニーズに合致するからである。フィルムの厚みの下限は特にないが、通常  $1 \mu\text{m}$  以上で用いられる。本発明のフィルムは著しく大きいヤング率をもっているため、特に薄手のフィルムのとときにその特徴が活用される。これは、例えばビデオテープとしての膜の強さが (ヤング率)  $\times$  (厚み)<sup>3</sup> でできまり、従つてヤング率が大きいと厚みを薄くしても、フィルムとしての各用途での特性や取扱性が保持できるからである。本発明のフィルムはより好ましくは、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$  の厚みをもつてい

- 16 -

し依存している。特別な方法として、疎水性のモノマーや末端封鎖剤の使用されたPPTAを用いて、吸湿率をさらに小さくすることも好ましい実施態様である。

本発明のフィルムは、光沢に富んでいて艶がある。また、本発明のフィルムは、好ましくは、その少くとも面が  $0.4$  以下の動摩擦係数を有している。摩擦係数の小さいフィルムはその加工性にすぐれているだけでなく、例えば磁気テープとして使用するときテープの走行性が良くなる。

本発明のフィルムは、好ましくは  $250^\circ\text{C}$  での加熱収縮率が  $0.2\%$  以下であり、より好ましくは  $0.15\%$  以下である。このような好ましい特徴は、特公昭 55-51248 号公報や特公昭 53-44957 号公報に開示されたコポリアミドヒドラジドフィルムや、特開昭 58-168655 号公報のアラミド共重合体フィルムの持ち合せないものである。加熱収縮率の小さいフィルムは、例えば、蒸着タイプの磁気テープ用ベースフィルムのほか、コンデンサー等のヘンダ浴没漬工程を経る用途に有用であろう。

- 17 -

- 18 -

加熱収縮率が小さいという本発明フィルムのもつ好ましい態様は、高結晶性及び高配向性かつ剛直というPPTA分子のもつ本来の性質が、光学異方性ドーブから光学等方化して凝固すること、湿潤状態で2軸延伸すること及び350℃以上で制限収縮熱処理することの組合せにより、緻密にして高配向・高結晶性の構造が歪みを残さず形成されたために、十二分に発揮された結果であると信じられる。

本発明のフィルムは、結晶a軸がフィルム面とほぼ垂直の方向に配向した謂ゆるⅠ型PPTAの結晶構造から主として成つていることが明らかになった。PPTAには、Ⅰ型とⅡ型の2つの結晶形があることが、高柳ら(J. Appl. Polym. Sci., 第23巻、第915頁(1979年))によつて明らかにされ、その区別は、簡便には、X線回折法により $2\theta \approx 21^\circ$ に回折ピークをもつものがⅠ型、 $2\theta \approx 18^\circ$ に回折ピークをもつものをⅡ型とすることができる。両結晶形が混在していると $2\theta \approx 18^\circ$ と $2\theta \approx 21^\circ$ の両方のピークが出現する。本発明のフィルムは主

- 19 -

ことを見出した。また、湿潤状態のフィルムの2軸延伸により、結晶c軸のフィルム面内の配向が増大することも見出された。これらの現象は、本発明の方法によるフィルムのヤング率の増大及び吸湿膨張係数の減少と密接に関連していると考えられる。

次にこのようなPPTAフィルムを得る方法について述べる。

本発明の方法において、まずPPTAの光学異方性ドーブを調製する必要がある。

本発明のPPTAフィルムの成型に用いるドーブを調製するのに適した溶媒は、95重量%以上の濃度の硫酸である。95%未満の硫酸では溶解が困難であつたり、溶解後のドーブが異常に高粘度になる。

本発明のドーブには、クロル硫酸、フルオロ硫酸、五酸化リン、トリハロゲン化酢酸などが少し混入されていてもよい。硫酸は100重量%以上のものも可能であるが、ポリマーの安定性や溶解性などの点から98~100重量%濃度が好ましく用い

- 21 -

としてⅠ型の結晶構造をもっているので、 $2\theta \approx 21^\circ$ に回折ピークを有する。ただし、配向を有するフィルムにおいては、X線の入射はフィルム表面に直角に入射する場合(以下、TV方向と称する)と表面に並行に入射する場合(以下、SV方向と称する)とに分けて考える必要がある。つまり、X線の入射方向によつては回折ピークの観測されないこともありうるのである。本発明のフィルムの場合、結晶a軸がフィルム面とほぼ垂直の方向を向いているので、TVのX線回折では、例えば(200)ピーク( $2\theta \approx 23^\circ$ )は観測されない。一方、結晶b軸及び結晶c軸は、フィルム面とほぼ平行に存在するので、例えば、本発明のフィルムの好ましい態様においては、(004)ピークは、TVのX線回折図において、謂ゆるグバイ環として観測される。本発明のフィルムの製造において乾燥温度又は熱処理温度を高くすると、一般に、結晶性の増大とともに結晶a軸がフィルム面に垂直に配向したⅠ型結晶構造が増え、逆に結晶b軸がフィルム面に垂直に配向したⅡ型結晶構造が減少する

- 20 -

られる。

本発明に用いられるドーブ中のポリマー濃度は、常温(約20℃~30℃)またはそれ以上の温度で光学異方性を示す濃度以上のものが好ましく用いられ、具体的には約10重量%以上で用いられる。これ以下のポリマー濃度、すなわち常温またはそれ以上の温度で光学異方性を示さない低いポリマー濃度では、成型されたPPTAフィルムがポイドを含みやすく、好ましい透明性や機械的性質を持たなくなることが多い。ドーブのポリマー濃度の上限は特に限定されるものではないが、通常は18重量%以下、特に高い $\eta_{inh}$ のPPTAに対しては16重量%以下が好ましく用いられ更に好ましくは14重量%以下である。

本発明のドーブには普通の添加剤、例えば、増量剤、除光剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、顔料、溶解助剤、滑剤などを混入してもよい。

ドーブが光学異方性か光学等方性であるかは、公知の方法、例えば特公昭50-8474号公報記載の

- 22 -

方法で調べるができるが、その臨界点は、溶媒の種類、温度、ポリマー濃度、ポリマーの重合度、非溶媒の含有量等に依存するので、これらの関係を予め調べるることによつて、光学異方性ドーブを作り、光学等方性ドーブとなる条件に変えることで、光学異方性から光学等方性に変えることができる。

本発明に用いられるドーブは、成形・凝固に先立つて可能な限り不溶性のゴミ、異物等を濾過等によつて取除いておくこと、溶解中に発生又は巻きこまれる空気等の気体を取除いておくことが好ましい。脱気は、一旦ドーブを調製したあとに行うこともできるし、調製のための原料の仕込段階から一貫して真空（減圧）下に行うことによつても達成しうる。ドーブの調製は連続又は回分で行うことができる。

このようにして調製されたドーブは、光学異方性を保つたまま、ダイ例えばスリットダイから、支持面上に流延される。また、実験室的には、ガラス板上にドクターナイフで流延できる。本発明

- 23 -

加熱することによりドーブを昇温し、ドーブの相を光学等方性に転移させる或いは、吸湿と加熱とを同時又は逐次的に併用することにより達成できる。

特に、吸湿を利用する方法は、加熱を併用する方法も含めて、光学異方性の光学等方化が効率よくかつPPTAの分解をひきおこすことなく出来るので、有用である。

ドーブを吸湿させるには、通常の温度・湿度の空気でもよいが、好ましくは、加湿又は加温加湿された空気を用いる。加湿空気は飽和蒸気圧をこえて霧状の水分を含んでいてもよく、いわゆる水蒸気であつてもよい。ただし、約45℃以下の過飽和水蒸気は、大きい粒状の凝縮水を含むことが多いので好ましくない。吸湿は通常、室温～約180℃、好ましくは50℃～150℃の加湿空気によつて行われる。

加熱による方法の場合、加熱の手段は特に限定されず、上記の如き加熱された空気を流延ドーブに当てる方法、赤外線ランプを照射する方法、誘

- 25 -

において、流延及びそれに続く光学等方性への転化、凝固、洗浄、延伸、乾燥熱処理などの工程を連続的に行つても、これらの全部又は一部を断続的に、つまり回分式に行つてもよい。好ましくは流延工程を連続的に、しかもドーブを流延する支持面の移動速度をダイからのドーブの吐出線速度の2倍以上で行う方法である。このようにすると、薄手のフィルムが得られ易い他に、フィルムの厚みムラを小さくできるからである。支持面の移動速度はより好ましくは、ドーブの吐出線速度の2.5～8倍である。

本発明の機械的性質に優れた透明フィルムを得る方法は、ドーブを支持面上に流延した後、凝固に先立つてドーブを光学異方性から光学等方性に転化するものである。

光学異方性から光学等方性にするには、具体的には支持面上に流延した光学異方性ドーブを凝固に先立ち、吸湿させてドーブを形成する溶剤の濃度を下げ、溶剤の溶解能力およびポリマー濃度の変化により光学等方性域に転移させるか、または

- 24 -

電加熱による方法などである。

支持面上で光学等方化された流延ドーブは、次に凝固をうける。本発明において、ドーブの凝固液として使用できるのは、例えば、水、約70重量%以下の希硫酸、約20重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水、約10重量%以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液および塩化カルシウム水溶液などであるが、表面平滑性のすぐれた、つまりR<sub>a</sub>の小さいフィルムを得るためには、好ましくは10重量%以上の希硫酸であり、更に好ましくは30重量%以上の希硫酸である。

本発明において、凝固液の温度は10℃以下にするのが好ましい。これは、この温度が低い程、凝固速度を小さくできることと、フィルムに包含されるポイドが少くなるという傾向とが見出され、従つてフィルムの表面性が向上するからである。凝固浴温度はより好ましくは5℃以下であり、更に好ましくは0℃～-40℃である。

凝固されたフィルムはそのままでは酸が多量含

- 26 -



まれているので、加熱による機械的物性低下の少ないフィルムを製造するためには酸分の洗浄、除去をできるだけ行う必要がある。酸分の除去は、具体的には約 500 ppm 以下まで行うことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行ったり、アルカリ水溶液で中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は、例えば洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

洗浄されたフィルムは、乾燥をうける前に、湿潤状態で 2 軸延伸される必要がある。2 軸延伸は、同時 2 軸延伸であつても、逐次 2 軸延伸のどちらであつてもよいが、いずれの場合でも MD 方向及びそれと直角の方向(TD)に各々 1.1 倍以上延伸する必要がある。同時 2 軸延伸は、例えばテンターで、逐次 2 軸延伸は MD 延伸を例えばロールで、TD 延伸を例えばテンターで行うことができ、MD 延伸と TD 延伸の順はどちらからでもよい。延伸を行うと、フィルム内に含有されている水分が汗の如く出てくることがしばしば見受けられる。

- 27 -

していることが多いこと、特に逐次 2 軸延伸では延伸をうけていない方向に少し収縮が発生すること、乾燥によつて形状を固定するまでは配向緩和とそれに伴う収縮の発生があること、最終製品(フィルム)の配向バランスの選択(例えば、MD 又は TD に少し配向を優先させたテンシライズドフィルムの設計など)等を勧告して、MD と TD の延伸倍率を少し異なつた値にしてもよい。

乾燥は、2 軸延伸を施したフィルムを緊張下、定長下または僅かに延伸しつつ、フィルムの収縮を制限して行う必要がある。ここで何らの収縮の制限を行うことなく乾燥した場合には、ミクロに不均一な構造形成(結晶化など)がおこるためか得られるフィルムの光線透過率が小さくなつてしまふだけでなく、折角 2 軸延伸した効果が減殺されてしまふ。収縮を制限しつつ乾燥するには、例えばテンター乾燥機や金属枠に挟んでの乾燥などを利用することができる。乾燥は通常 50~450℃の温度で行なわれ、好ましくは 100~300℃である。

本発明において、乾燥につづいて熱処理を行う

- 29 -

2 軸延伸によつて、PPTA 分子鎖の配向度の向上、表面の平滑化及び構造の緻密化が行われるため、機械的性質(ヤング率や強度)の増大、寸法安定性(対吸湿、対温度)の向上、光沢や光線透過率の増加、Ra の減少及びカールの減少などの作用効果を有する。ここで延伸倍率が 1.1 倍未満であると、これらの作用及び効果がいずれも不十分になる。延伸倍率の上限は特に指定されるものではないが、1.5 倍以上の延伸はかなり困難である。延伸倍率は、好ましくは、1.15~1.35 倍である。延伸は 2 回以上に分割して行つてもよい。なお、延伸は乾燥前の湿潤状態(ゲル状態)で行う必要があり、溶媒である硫酸が多量に残っている状態や乾燥後では機械的性質等の向上に有効な延伸が施せない。湿潤状態における水の含有率は約 50~300 重量%であるのが好ましい。

本発明において 2 軸延伸における MD と TD の延伸倍率は、ほぼ同じくらいにするのが好ましい。ただし、水洗の終了した湿潤フィルムの状態において僅かではあるが MD への分子鎖の配向が優先

- 28 -

ことが非常に重要で、350℃以上の温度で行うべきである。熱処理温度の上限は、熱処理時間との関係で決められて然るべきであるが、あまり高温にするとポリマーの分解、伸度の極度の減少、熱固定するのに十分な時間の確保の困難性などの点から、450℃以下が好ましい。350℃という下限温度は、これ以下の温度では、吸湿膨張係数が  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mm/mm/\%RH}$  以下で、伸度が 10% 以上であるフィルムを得るのが難しいからである。熱処理温度は好ましくは、350~430℃である。熱処理時間は通常 5 秒~30 分の間から選ばれる。熱処理においてもフィルムの収縮を制限しつつ行うことは重要で、例えばテンターや金属枠に挟んで実施することができる。

本発明における乾燥及び熱処理は厳密に区分されるものではない。特別の場合として、2 軸延伸された湿潤フィルムを 350℃以上に保たれたゾーンに収縮を制限しつつ導入して乾燥と熱処理を同時に或いは境界不明のまま相次いで行うこともできる。しかし、好ましい態様においては、2 軸延

- 30 -

伸された湿潤フィルムを配向緩和させることなくひきつづいて、例えば、テンター中で100～300℃の比較的低い温度で乾燥し、ひきつづいて350℃以上で熱処理するプロセスである。或いは、上記の如く一旦乾燥したフィルムを捲取り、改めて熱処理を施す方法も考えることができる。いずれにせよ、比較的低い温度で一旦乾燥を行うと、フィルム内部の構造や欠陥のムラの少ないフィルムを得ることができるので好ましい。

本発明のフィルムの製法において、乾燥又は/及び熱処理を低温で行うと、結晶b軸がフィルム面にはほぼ垂直に配向したⅡ型の結晶構造をもつたPPTAフィルムが出来、乾燥又は/及び熱処理を高くすると結晶a軸がフィルム面にはほぼ垂直に配向したⅠ型結晶が多くなり、350℃以上の高温では大部分或いは全部がⅠ型結晶になつてゐることがわかり、温湿度に対する寸法安定性もこのような2つの結晶型間の変換及び配向の変換と関連しているものと推測される。

350℃以上で収縮を制限しつつ熱処理すること

- 31 -

回分式に行つてもよい。また任意の工程で油剤、識別用の染料などをフィルムに付与してもさしつかえない。

なお、本発明において、透明性のすぐれた、即ち光線透過率の極めて大きい、フィルムを得るために、ドーパは無論のこと、吸湿用気体、加熱用気体、支持面体、凝固液、洗浄液、乾燥気体、熱処理気体等のゴミやチリの含有量が可及的に少なくなるようにすることが好ましく、この点、即ちスリールームやクリン水で本発明のフィルムを製造するのも好ましい実施態様の1つである。(実施例)

以下に実施例および参考例(PPTAの製造例)を示すが、これらの参考例および実施例は本発明を説明するものであつて、本発明を限定するものではない。なお、実施例中特に規定しない場合は重量部または重量%を示す。対数粘度 $\eta_{inh}$ は98%硫酸100mlにポリマー0.5gを溶解し、30℃で常法で測定した。ドーパの粘度は、B型粘度計を用い1rpmの回転速度で測定したものである。フィル

- 33 -

ムによつて、Ⅰ型結晶構造に変換する以外に、結晶c軸の配向のフィルム面との平行性がより完全になり、フィルムの表面がより滑らかになり、縦糸構造がより緻密になり(密度が好ましくは $1.405\text{ g/cm}^3$ 以上)かつ歪みなく熱固定されるなどの現象が観察され、これらの作用によつて、強度の増大(好ましくは $35\text{ kg/mm}^2$ 以上)、ヤング率の増大(フィルム面内のあらゆる方向に $1000\text{ kg/mm}^2$ 以上)吸湿膨張係数の減少(フィルム面に平行なあらゆる方向に $3.5 \times 10^{-5}\text{ mm/mm/\%RH}$ 以下)、表面平滑性の増大(Raの減少)、加熱収縮率の減少、カール発生の減少という効果を発現するのである。

乾燥又は熱処理における加熱の手段は特に限定されるものではなく、加熱気体(空気、窒素、アルゴンなど)や常温気体による方法、電気ヒータや赤外線ランプなどの輻射熱の利用法、誘電加熱法などの手段から自由に選ぶことができる。

本発明の方法において、全工程を通して連続してフィルムを走行させつつ製造することが好ましい実施態様の1つであるが、望むならば部分的に

- 32 -

ムの厚さは、直径2mmの測定面を持つたダイヤルゲージで測定した。強伸度およびヤング率は、定速伸長型強伸度測定機により、フィルム試料を $100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の長方形に切り取り、最初のつかみ長さ30mm、引張り速度30mm/分で荷重-伸長曲線を5回描き、これより算出したものである。

光線透過率は、600nmの波長の光線を用いて、紫外可視分光光度計を用いて測定した。吸湿膨張係数は、熱機械分析装置に2mm幅のサンプルを把握長8mm、荷重 $0.15\text{ kg/mm}^2$ でセットし、25℃で湿度を0%から90%に変化させたときのサンプルの初期長さに対する増分の比を相対湿度の変化に対して求めたものである。カール中心線平均粗さ(Ra)、密度は前記した方法で判定又は測定した。

吸湿率は、サンプルを絶乾状態から25℃、65%RHの雰囲気中に放置したときの、サンプルの初期重量に対する増分の比を百分率表示したものである。

加熱収縮率は、サンプルを約10cm長さにとり、25℃、65%RHで長さを精密に測定したのち、

- 34 -

250℃のオープン中に2時間入れ、取り出して25℃、65%RHの雰囲気中に2時間放置後の長さを測定し、サンプルの初期長さに対する減分の比を百分率表示したものである。

#### 実施例1～3及び比較例1～2

小型のクリーンベンチを用意して、本実施例は其中で行った。

$\eta_{inh}$ が5.8のPPTAを99.5%の硫酸にポリマー濃度12.5%で溶解し、60℃で光学異方性をもつドーブを得た。このドーブは約30℃で9900ポイズを示した。このドーブを約65～70℃で5時間にわたり真空下に脱気した。

このドーブを65℃以上に保つたまま、表面仕上を入念に施したガラス板上にキャストし、次いでドクターナイフでフィルム状に流延した。流延した光学異方性ドーブをガラス板ごと、120℃のホットプレート上において加熱するとともに、32℃80%湿度の空気から吸湿させて、透明な光学等方性ドーブに転化した。

次いで、ドーブを流延したガラス板を、-10℃

- 35 -

べて明らかに表面光沢に富んでいた。また、X線回折の結果、比較例2のフィルムはI型結晶とII型結晶が混在していたが、実施例2のフィルムは実質的に全てI型結晶であり、その他のフィルムはII型結晶がわずかに存在するのみで大部分はI型結晶からなっていた。更に、結晶c軸の面配向性は、比較例のフィルムに比べ、実施例のフィルムが勝っていることが判明し、I型結晶の場合結晶a軸がフィルム面に垂直であるのに対し、II型結晶は結晶b軸がフィルム面に垂直であることも判った。また、全てのフィルムの $\eta_{inh}$ は5.0～5.3の範囲にあった。

以下余白

の25%硫酸水溶液中に浸漬して凝固させた。約10分間浸漬したのち、形成されたフィルムを硫酸水溶液からとり出し、約25℃の水中に2昼夜静置して(ただし、計7回水を取りかえた。)、洗浄した。

得られた湿潤フィルム(約230%の含水量)をフィルムストレッチャーを使つて、室温で同時2軸延伸した。延伸倍率は表1に示した(延伸倍率はタテ、ヨコ同率。)。次いでフィルムストレッチャーにフィルムを貼りつけたまま、高温に加熱された熱板をフィルムの両面から約1～2mmの距離に接近させ、約15分間その状態に保持して、乾燥及び熱処理を行つた。熱板の温度を表1に示した。

なお、比較のため、湿潤フィルムを延伸せずに定長で乾燥して得たフィルム(比較例1)と、熱板温度の低い乾燥・熱処理で得たフィルム(比較例2)を併せて、表1に記載する。なお、光線透過率は全てのフィルムについて78～91%の範囲にあり、実施例のフィルムは比較例のフィルムに比

- 36 -

表 1

	熱板温度 (°C)	フィルム厚 ( $\mu\text{m}$ )	強度( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )			伸度%			ヤング係数( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )				吸湿膨張係数( $\text{mm}/\text{mm}/\%$ RH)				密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	加熱収縮率%	カール
			0°	45°	90°	0°	45°	90°	0°	45°	90°	90°	0°	45°	90°	90°				
実施例 1	370	6.0	46	43	45	18	17	20	1350	1280	1300		$2.8 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-5}$	$2.9 \times 10^{-5}$	1.8	1.410	0.02	0.11	なし
実施例 2	440	6.0	56	50	54	13	11	15	1670	1610	1640		$1.6 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	1.3	1.416	0.01	0.1以下	なし
実施例 3	400	6.5	45	43	43	19	15	21	1240	1180	1150		$2.3 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$	1.5	1.408	0.04	0.15	なし
比較例 1	370	8.5	38	36	33	21	23	26	1050	890	980		$4.6 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-5}$	2.1	1.403	0.05	0.23	あり
比較例 2	250	6.0	36	29	30	27	22	23	950	910	960		$8.9 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-5}$	4.3	1.392	0.06	0.31	あり

(注) 0°, 45°, 90° は各々、フクターナイフでの流延方向と測定方向との間の角度。

## 比較例 3

特公昭 53-44957号公報の実施例 4 の追試を行った。

$\eta_{inh} = 5.8$  の PPTA を用意し、その 10g を 98% 濃硫酸 50g に 120℃ で 1.5 時間かけて溶解した。ドープはかなり黒ずんでいた。この光学異方性ドープを約 135℃ に加熱されたガラス板上に流延して、即座に約 2℃ の水中に入れた。PPTA の分解がすすんでいたためか、水中から 5 分後にフィルムをとり出そうとすると破れてとり出せなかつた。参考のために  $\eta_{inh}$  をはかると 1.4 であつた。

そこで、改めて  $\eta_{inh} = 5.3$  の PPTA 10g を 98% 濃硫酸 50g に 75℃ で 2 時間かけて溶解し、次いでドープを 120℃ に加熱して、135℃ に加熱されたガラス板上に流延し、即座に 2℃ の水中に入れた。水中に浸漬する直前のドープは光学異方性を保つたままだつた。水中に 5 分浸漬したあと、ガラス板からひきはがし、25℃ の流水中で 24 時間洗浄した。このフィルムをステンレス製の枠にはさんで 300℃ で 5 分間乾燥した。次いで、不透明の

- 39 -

30 秒間定長熱処理した。光線透過率は 37% と少し増大したが、ボイドは消失しなかつた。また、熱処理前及び後ともカールが著しかつた。

## 実施例 4~7、比較例 5

$\eta_{inh}$  が 5.5 の PPTA ポリマーを 99.7% の硫酸にポリマー濃度 11.5% で溶解し、60℃ で光学異方性のあるドープを得た。このドープの粘度を常温で測定したところ、10600 ポイゼだつた。製膜しやすくするために、このドープを約 70℃ に保つたまま、真空下に脱気した。この場合も上記と同じく光学異方性を有し、粘度は 4400 ポイゼであつた。タンクからフィルターを通し、ギアポンプをへてダイに到る 1.5m の曲管を約 70℃ に保ち、0.15mm×300mm のスリットを有するダイから 3.5m/分の吐出量速度で、鏡面に磨いたタンタル製のベルト(12m/分で移動)にキャストし、相対湿度約 85% の約 90℃ の空気を吹きつけて、流延ドープを光学等方化し、ベルトとともに、-5℃ の 15 重量% 硫酸水溶液の中に導いて凝固させた。次いで凝固フィルムをベルトからひきはがし、約

- 41 -

このフィルムを 400℃ で 1.1 倍に一軸延伸することを試みたが、流延方向及びそれと直角の方向とも延伸が困難で破れる個所が多かつた。流延方向にのみ延伸したフィルムの破れていない部分をサンプリングしたところ、ヤング率は 830 kg/mm<sup>2</sup> あつたが、強度は 9 kg/mm<sup>2</sup>、伸度は 1.8% と小さく、また光線透過率は 11% にしかすぎなかつた。

## 比較例 4

特公昭 55-51248 号公報の参考製造例 4 の追試結果を示す。

$\eta_{inh} = 5.6$  の PPTA と 99% の濃硫酸から、ポリマー濃度 5% の光学等方性溶液をつくつた。これをガラス板に流延したのち、そのまま 5℃ の水中に浸漬して凝固し、ステンレス枠に固定して 100℃ で熱風乾燥した。

このフィルムは、強度 11 kg/mm<sup>2</sup>、伸度 14%、ヤング率 860 kg/mm<sup>2</sup>、光線透過率 32% のほぼ等方的な性質をもつていたが、小さなボイドが数多く見られた。また、簡単に手で引裂けた。

次にこのフィルムを再び枠にはさみ、320℃ で

- 40 -

40℃ の温水中、炭酸ソーダの 1% 水溶液中、次いで -25℃ 水中を走行させて洗浄した。

洗浄の終了した含水率約 280% のフィルムをまず室温でロールの周速差を利用して長尺方向(MD)に一軸延伸を行い、次いでテンターに入れて入口に近いところで幅方向(TD)に延伸しテンターの中央付近は 150℃ に定長加熱して乾燥し、更にテンターの出口付近には赤外線ランプをとりつけて熱処理したのち、フィルムを捲取つた。

得られたフィルムは、いずれも 4.5~5.0 μm の厚みをもち、X 線回折によくと I 型結晶が大部分で結晶 c 軸がフィルム面に垂直で、光線透過率 83~92%、 $\eta_{inh} = 4.7 \sim 5.1$ 、吸湿率 1.2~1.9% の範囲に入つていた。

その他の性質は、延伸条件及び熱処理温度とともに表 2 に示した。

比較例 5 は湿潤延伸倍率が小さいために、フィルムの諸特性の改善が不十分である。

以下余白

- 42 -

表 2

	延隔延伸倍率		熱処理 温度 (°C)	強度 (kg/cm <sup>2</sup> )			伸度 (%)			ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )			吸湿膨張係数 (mm/mm/%RH)			密度 (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>10</sub> (μm)	加熱収 縮率 (%)	カー ル
	ロール (MD)	ランダー (TD)		0°	45°	90°	0°	45°	90°	0°	45°	90°	0°	45°	90°				
実施例 4	1.20	1.20	350	41	36	37	19	21	23	1200	1150	1180	3.2×10 <sup>-6</sup>	3.4×10 <sup>-6</sup>	3.4×10 <sup>-6</sup>	1.406	0.02	0.16	なし
実施例 5	1.20	1.20	400	52	47	48	16	16	18	1340	1250	1280	2.1×10 <sup>-6</sup>	2.6×10 <sup>-6</sup>	2.5×10 <sup>-6</sup>	1.406	0.01	0.12	なし
実施例 6	1.15	1.25	400	43	41	53	23	20	15	1110	1080	1490	2.7×10 <sup>-6</sup>	2.5×10 <sup>-6</sup>	2.0×10 <sup>-6</sup>	1.412	0.02	0.12	なし
実施例 7	1.25	1.20	400	61	49	50	13	12	15	1890	1310	1250	0.5×10 <sup>-6</sup>	1.1×10 <sup>-6</sup>	1.9×10 <sup>-6</sup>	1.422	0.01	0.1 以下	なし
比較例 5	1.05	1.05	400	37	28	31	16	12	18	930	840	890	3.8×10 <sup>-6</sup>	4.1×10 <sup>-6</sup>	4.5×10 <sup>-6</sup>	1.403	0.07	0.21	あり

(注) 0°, 45°, 90°は各々、長尺方向(MD)と測定方向との間の角度。

## ( 発明の効果 )

本発明のフィルムは、PPTAフィルムがもつていた本来の性質、例えば優れた電気絶縁性、耐熱性、耐油性、耐圧性、強酸以外の耐薬品性、構造の緻密性に加えて次のような特徴をもっている。

- ① ヤング率が非常に大きく、外力に対する変形抵抗性にすぐれていること。
- ② ヤングしないこと。
- ③ 吸湿膨張係数が小さく、湿度の変化に伴う寸法変化が小さいこと。吸湿率も小さいこと。
- ④ 透明性にすぐれていること。
- ⑤ 加熱収縮率が小さく、加熱に対する寸法安定性にすぐれていること。
- ⑥ 強度が大きいこと。
- ⑦ 適度な伸度を有したものであること。
- ⑧ 表面性にすぐれていること。

本発明のフィルムの製法の特徴は、これらの特色を兼ね備えたアラミドフィルムを工業的に実施しうることにあるほか、特に薄手のフィルムを製造し易いという特徴を有する。

- 44 -

## 手 続 補 正 書 ( 自 発 )

昭和61年 / 2月 / 日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第 210670 号

2. 発明の名称

アラミドフィルム及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世 古 真 臣



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



方 式 審 査 ( 並 木 )

本発明のフィルムは、このような諸特徴を兼ね備えていることを活かして、特に磁気テープや磁気ディスクなどの磁気記録媒体のベースフィルムとして有用であるが、その他にも、コンデンサー用誘電体、熱転写プリンター用テープのベースフィルム、透明導電フィルム、フレキシブルプリント配線基板、粘着テープ、電気機器の絶縁材などにも有用である。

殊に、本発明の薄手フィルムをビデオテープレコーダ用の磁気テープとして、バインダー型又は非バインダー型で使用したとき、軽量で長時間録画が可能となり、画像の鮮明性や安定性にもすぐれた高品質のテープとなる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 45 -

## 5. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第18行「ND方向」を「MD方向」と訂正する。
- (2) 同第6頁第15行「収縮に伴う」を「収縮に起因する」と訂正する。
- (3) 同第10頁第10～11行の間に次の文を挿入する。  
「なお、本発明のフィルムが実質的にPPTAからなるという意味は、本発明の効果を阻害しない範囲の少量でPPTA以外のポリマーがブレンドされたり、共重合されていてもよいという事である。」
- (4) 同第15頁第17行「等方性化すると、」を「等方性化すること、」と訂正する。
- (5) 同第16頁第10行「重畳」を「軽畳」と訂正する。
- (6) 同第17頁第15行「明らかにされ、」を「明らかにされ、」と訂正する。
- (7) 同第32頁第1行「によつて、」を「によつて、」と訂正する。

- 1 -

- (8) 同第33頁第10行「スリーソルームヤ」を「クリーソルーム内ヤ」と訂正する。
- (9) 同第34頁第13行「カール中心線」を「カール、中心線」と訂正する。
- (10) 同第42頁第11行「X線回折によよと」を「X線回折によと」と訂正する。
- (11) 同第43頁表2「ヤング率( $E_0/nd$ )」を「ヤング率( $E_0/d$ )」と訂正する。
- (12) 同第44頁第8行「ヤングしないこと。」を「カールしないこと。」と訂正する。
- (13) 同第44頁第16行「表面性に」を「表面平滑性に」と訂正する。

以 上



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**